

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 07 DEC 2004

WIPO

PCT

EP04/12889

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 53 996.4

**Anmeldetag:**

19. November 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:**

Nanoskaliges, kristallines Siliciumpulver

**IPC:**

C 01 B, C 01 F, C 01 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 04. November 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Schäfer

### Nanoskaliges, kristallines Siliciumpulver

Gegenstand der Erfindung ist ein nanoskaliges, kristallines Siliciumpulver, dessen Herstellung und Verwendung.

- 5 Nanoskalige Siliciumpulver sind aufgrund ihrer besonderen optischen und elektronischen Eigenschaften von großem Interesse.

Es ist bekannt, Silicium durch Pyrolyse von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) herzustellen. In US 4661335 wird ein aggregiertes, weitgehend polykristallines Siliciumpulver mit niedriger Dichte und einer BET-Oberfläche zwischen 1 und 2  $\text{m}^2/\text{g}$  beschrieben, welches durch Pyrolyse von Silan bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C in einem Rohrreaktor erhalten wird. Ein solches Pulver wird den heutigen  
15 Anforderungen nicht mehr gerecht. Das Verfahren ist zudem durch den hohen Anteil an nicht umgesetzten Silan nicht wirtschaftlich.

In Laser Physics, Vol. 10, Seiten 939 - 945 (2000) beschreiben Kuz'min et al. die Herstellung eines  
20 nanoskaligen Siliciumpulvers mittels laser-induzierter Zersetzung von Silan bei Unterdruck. Jeder einzelne Partikel des so hergestellten Pulvers weist einen polykristallinen Kern von 3 bis 20 nm und eine amorphe Hülle mit einem Durchmesser von bis zu 150 nm auf. Es  
25 werden keine Aussagen zur Oberfläche des Siliciumpulvers gemacht.

In J. Mater. Sci. Technol., Vol. 11, Seiten 71 - 74 (1995) beschreiben Li et al. die Synthese von aggregiertem, polykristallinem Siliciumpulver durch laser-induzierte  
30 Zersetzung von Silan in Gegenwart von Argon als Verdünnungsgas bei Atmosphärendruck. Es werden keine Aussagen zur Oberfläche des Siliciumpulvers gemacht.

In Vacuum, Vol. 45, Seiten 1115 - 1117 (1994) beschreiben Costa et al. ein amorphes Siliciumpulver, dessen Oberfläche einen hohen Anteil an Wasserstoff aufweist. Es wird hergestellt durch Zersetzung von Silan mittels eines  
5 Radiofrequenz-Plasma-Reaktors im Vakuum.

In Jap. J. Appl. Physics, Vol 41, Seiten 144 - 146 (2002) beschreiben Makimura et al. die Herstellung von wasserstoffhaltigen Silicium-Nanopartikeln durch Laser-Abtragung eines Silicium-Targets im Vakuum in Gegenwart von  
10 Wasserstoff und Neon. Es werden keine Aussagen gemacht, ob die Silicium-Nanopartikel in kristalliner oder amorpher Form vorliegen.

EP-A-680384 beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung eines nichtpolykristallinen Siliciums auf einem Substrat durch  
15 Zersetzung eines Silans in einem Mikrowellenplasma bei Unterdruck. Es werden keine Angaben zur Oberflächenbeschaffenheit des Siliciums gemacht.

Es ist bekannt aggregiertes, nanoskaliges Siliciumpulver in einem Heißwandreaktor herzustellen (Roth et al., Chem. Eng. Technol. 24 (2001), 3). Als nachteilig bei diesem Verfahren  
20 erweist sich, dass das gewünschte kristalline Silicium zusammen mit amorphem Silicium, welches durch Reaktion des Silans an den heißen Reaktorwänden gebildet wird, anfällt. Das kristalline Silicium weist zudem eine niedrige BET-  
25 Oberfläche von weniger als 20 m<sup>2</sup>/g auf und ist damit in der Regel zu grob für elektronische Anwendungen. Weiterhin wird durch Roth et al. kein Verfahren offenbart, bei welchem dotierte Siliciumpulver erhalten werden. Solche dotierten Siliciumpulver haben mit ihren Halbleitereigenschaften eine  
30 große Bedeutung in der Elektronikindustrie. Nachteilig ist weiterhin, dass sich Siliciumpulver an den Reaktorwänden abscheidet und als Isolator wirkt. Dadurch verändert sich das Temperaturprofil im Reaktor und damit auch die Eigenschaften des erzeugten Siliciumpulvers.

Der Stand der Technik zeigt das rege Interesse an Siliciumpulver. Aufgabe der Erfindung ist ein Siliciumpulver bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet. Insbesondere soll es sich um  
5 ein Siliciumpulver mit einheitlicher Modifikation handeln. Das Pulver soll den wachsenden Anforderungen zur Miniaturisierung bei der Herstellung elektronischer Bauteile gerecht werden.

10 Aufgabe der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieses Pulvers.

Gegenstand der Erfindung ist ein aggregiertes, kristallines Siliciumpulver, dadurch gekennzeichnet, dass es eine BET-Oberfläche von mehr als  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Siliciumpulver eine BET-Oberfläche von 100 bis  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen, wobei der Bereich von 200 bis  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  besonders bevorzugt sein kann.

20 Unter aggregiert ist zu verstehen, dass sphärische oder weitestgehend sphärische Primärpartikel, wie sie zunächst in der Reaktion gebildet werden, im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten zusammenwachsen. Der Verwachsungsgrad der Aggregate kann durch die Prozessparameter beeinflusst werden.

25 Diese Aggregate können im weiteren Reaktionsverlauf Agglomerate bilden. Im Gegensatz zu den Aggregaten, die sich in der Regel nicht oder nur teilweise in die Primärpartikel zerlegen lassen, bilden die Agglomerate eine nur lose Zusammenballung von Aggregaten.

30 Unter kristallin ist zu verstehen, dass wenigstens 90% des Pulvers kristallin ist. Ein solcher Anteil an Kristallinität kann durch Vergleich der Intensitäten der [111], [220] und [311] Signale des erfindungsgemäßen Pulvers

mit einem Siliciumpulver bekannter Kristallinität und Kristallitgröße ermittelt werden.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist ein Siliciumpulver mit wenigstens 95%, besonders bevorzugt ein solches mit  
5 wenigstens 98% kristallinem Anteil. Zur Ermittlung dieser Kristallisationsgrade eignet sich die Auswertung von TEM-Aufnahmen und Auszählung der Primärpartikel, welche Gitternetzlinien als Merkmal des kristallinen Zustandes aufweisen.

10 Das erfindungsgemäße Siliciumpulver kann eine Wasserstoffbeladung von bis zu 10 Mol-% aufweisen, wobei ein Bereich von 1 bis 5 Mol-% bevorzugt ist. Geeignet zur Bestimmung der Absättigung sind NMR-spektroskopische Methoden, wie beispielsweise  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie oder  
15 IR-Spektroskopie.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Siliciumpulver dotiert sein. Bevorzugt, insbesondere bei Verwendung als Halbleiter in elektronischen Bauteilen, können als Dotierkomponenten die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Bor,  
20 Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Europium, Erbium, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Lutetium sein. Der Anteil dieser kann im erfindungsgemäßen Siliciumpulver bis zu 1 Gew.-% betragen. In der Regel wird ein Siliciumpulver  
25 erwünscht sein, bei dem die Dotierkomponente im ppm- oder gar ppb-Bereich enthalten ist. Bevorzugt ist ein Bereich von  $10^{13}$  bis  $10^{15}$  Atome Dotierkomponente/cm<sup>3</sup>.

Weiterhin ist es möglich, dass das erfindungsgemäße Siliciumpulver Lithium als Dotierkomponente aufweist. Der  
30 Anteil des Lithiums im Siliciumpulver kann bis zu 53 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt können Siliciumpulver mit bis zu 20 bis 40 Gew.-% Lithium sein.

Ebenso kann das erfindungsgemäße Siliciumpulver Germanium als Dotierkomponente aufweisen. Dabei kann der Anteil des

Germaniums bis zu 40 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt können Siliciumpulver von 10 bis 30 Gew.-% Germanium sein.

Schließlich können auch die Elemente Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium,

- 5 Platin, Kupfer, Silber, Gold, Zink Dotierkomponente des Siliciumpulvers sein. Ihr Anteil kann bis zu 5 Gew.-% des Siliciumpulvers betragen.

- 10 Die Dotierkomponente kann dabei homogen im Pulver verteilt sein, oder in der Schale oder im Kern der Primärpartikel angereichert sein oder interkaliert werden. Bevorzugt können die Dotierkomponenten auf Gitterplätzen des Siliciums eingebaut werden. Dies ist im wesentlichen von der Art des Dotierstoffes und der Reaktionsführung abhängig.

- 15 Unter Dotierkomponente, im Sinne der Erfindung, ist das im erfindungsgemäßen Pulver vorliegende Element zu verstehen. Unter Dotierstoff ist die Verbindung zu verstehen, die im Verfahren eingesetzt wird, um die Dotierkomponente zu erhalten.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Siliciumpulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man kontinuierlich

- wenigstens ein dampf- oder gasförmiges Silan und  
gegebenenfalls wenigstens einen dampf- oder  
25 gasförmigen Dotierstoff,  
- zusammen mit einem Inertgas  
- in einen Reaktor überführt und dort mischt,  
- wobei der Anteil des Silans zwischen 0,1 und 90  
Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Silan,  
30 Dotierstoff und Inertgasen, beträgt,  
- und durch Energieeintrag mittels elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich bei einem Druck von 10 bis 1100 mbar ein Plasma erzeugt,

das Reaktionsgemisch abkühlen lässt oder abkühlt und das Reaktionsprodukt in Form eines Pulvers von gasförmigen Stoffen abtrennt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein stabiles Plasma erzeugt wird, welches zu einem sehr einheitlichen Produkt führt und im Gegensatz zu Verfahren, welche im hohen Vakuum arbeiten, hohe Umsätze erlaubt. In der Regel liegt der Umsatz an Silan bei wenigstens 98%.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird so ausgeführt, dass der Anteil an Silan, gegebenenfalls unter Einschluss der Dotierkomponente, im Gasstrom zwischen 0,1 und 90 Gew.-% liegt. Ein hoher Silan-Anteil führt zu einem hohen Durchsatz und ist daher wirtschaftlich sinnvoll. Bei sehr  
15 hohen Silan-Anteilen ist jedoch mit einer Bildung größerer Aggregate zu rechnen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist ein Silan-Anteil zwischen 1 und 10 Gew.-%. Bei diesem Anteil werden in der Regel Aggregate mit einem Durchmesser von weniger als 1  $\mu\text{m}$  erzielt.

20 Ein Silan, im Sinne der Erfindung, kann eine siliciumhaltige Verbindung sein, welches unter den Reaktionsbedingungen Silicium, Wasserstoff, Stickstoff und/oder Halogene liefert. Bevorzugt können  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{ClSiH}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  und/oder  $\text{SiCl}_4$  eingesetzt werden,  
25 wobei  $\text{SiH}_4$  besonders bevorzugt ist. Daneben ist es auch möglich  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{HN}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_3)$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})\text{NHNH}(\text{SiH}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$  einzusetzen.

Ein Dotierstoff im Sinne der Erfindung kann eine Verbindung sein, die die Dotierkomponente kovalent oder ionisch  
30 gebunden enthält und die unter den Reaktionsbedingungen die Dotierkomponente, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und/oder Halogene liefern. Bevorzugt können wasserstoffenthaltende Verbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium,  
35 Europium, Erbium, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium,

Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Lithium, Germanium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold, Zink eingesetzt werden.

- 5 Besonders bevorzugt sind Diboran und Phosphan oder substituierte Phosphane, wie  $t\text{BuPH}_2$ ,  $t\text{Bu}_3\text{P}$ ,  $t\text{BuPh}_2\text{P}$  oder  $t\text{BuPh}_2\text{P}$  und Trismethylaminophosphan  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}$ . Im Falle von Lithium als Dotierkomponente, hat es sich am günstigsten erwiesen, als Dotierstoff das Metall Lithium
- 10 oder Lithiumamid  $\text{LiNH}_2$  einzusetzen.

Als Inertgas können hauptsächlich Stickstoff, Helium, Neon, Argon eingesetzt werden, wobei Argon besonders bevorzugt ist.

- Der Leistungseintrag ist nicht limitiert. Bevorzugterweise
- 15 ist er so zu wählen, dass die rückgestrahlte, nicht absorbierte Mikrowellenleistung minimal ist und ein stabiles Plasma entsteht. In der Regel wird im erfindungsgemäßen Verfahren der Energieeintrag zwischen 100 W und 100 KW, und besonders bevorzugt zwischen 500 W bis 6
- 20 KW, liegen.

- Dabei kann durch die eingestrahlte Mikrowellenleistung die Partikelgrößen-Verteilung variiert werden. So können, bei gleichen Gaszusammensetzungen und Volumenströmen, höhere Mikrowellenleistungen zu einer kleineren Partikelgröße und
- 25 zu einer engeren Partikelgrößenverteilung führen.

- Figur 1A zeigt die Partikelgrößenverteilung, bestimmt mit einem Differentiellen-Mobilitäts-Analysator (DMA), bei 220 und 360 W eingestrahlter Mikrowellenleistung, einem Gesamtvolumenstrom von 4000 sccm und einer  $\text{SiH}_4$ -
- 30 Konzentration von 0,375 %. Neben einer kleineren mittleren Partikelgröße und einer schärferen Partikelgrößenverteilung verschiebt sich auch der Beginn der Partikelverteilung zu kleineren Werten.



Figur 1B zeigt ein Detail zum beginnenden Partikelwachstum für eine Synthese bei 8000 sccm Gesamtvolumenstrom, einer eingestrahlten Mikrowellenleistung von 540 und 900 W und einer  $\text{SiH}_4$ -Konzentration von 0,375 %.

- 5 Figur 1A und Figur 1B zeigen qualitativ das gleiche Ergebnis. Aus dem Vergleich der beiden ist ersichtlich, dass bei höheren Volumenströmen mehr Leistung zur Verfügung gestellt werden muss, um Partikel vergleichbarer Größe zu erzeugen. Die aufgetragenen Zählraten sind nicht  
10 miteinander vergleichbar, da zur Anpassung des Messverfahrens mit verschiedenen Verdünnungsstufen gearbeitet wurde.

Der Druckbereich im erfindungsgemäßen Verfahren liegt zwischen 10 mbar und 1100 mbar.

- 15 Dabei gilt, dass ein höherer Druck in der Regel zu einem erfindungsgemäßen Siliciumpulver mit niedrigerer BET-Oberfläche, ein niedrigerer Druck zu einem erfindungsgemäßen Siliciumpulver mit höherer Oberfläche führt. So können in einem Bereich von bis zu 100 mbar  
20 hochoberflächige Silciumpulver mit einer BET-Oberfläche von bis zu  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  erhalten werden, während in einem Bereich von ca. 900 bis 1100 mbar Silciumpulver mit einer BET-Oberfläche von 50 bis  $150 \text{ g/m}^2$  erhalten werden können.

- Unter Mikrowellenbereich im Sinne der Erfindung ist ein  
25 Bereich von 900 MHz bis 2,5 GHz zu verstehen, wobei eine Frequenz von 915 MHz besonders bevorzugt ist.

Die Abkühlung des Reaktionsgemisches kann beispielsweise durch eine externe Wandkühlung des Reaktors oder durch Einbringen von Inertgas erfolgen.

- 30 Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt werden, dass zusätzlich Wasserstoff, gegebenenfalls in einem Gemisch mit einem Inertgas, in den Reaktor

einggebracht wird. Der Anteil an Wasserstoff kann in einem Bereich von 1 bis 96 Vol.-% liegen.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Verfahren so auszuführen, dass man das Reaktionsgemisch, welches durch den Energieeintrag mittels

elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich bei einem Druck von 10 bis 1100 mbar erzeugt wird, thermisch nachbehandelt. Unter Reaktionsgemisch ist hierbei das Gemisch aus dem erfindungsgemäßen Siliciumpulver und weiteren Reaktionsprodukten sowie nicht umgesetzten Ausgangsprodukten zu verstehen.

Durch die thermische Nachbehandlung können die Aggregatstruktur, die BET-Oberfläche und gegebenenfalls der Wasserstoffgehalt des Siliciumpulvers variiert werden.

Ebenso kann die thermische Nachbehandlung zu einer Erhöhung der Kristallinität des Siliciumpulvers führen oder es kann die Fehlstellendichte im Kristallgitter reduziert werden.

Die thermische Nachbehandlung kann in Gegenwart mindestens eines Dotierstoffes durchgeführt werden, wobei der Dotierstoff zusammen mit einem Inertgas und/oder Wasserstoff eingebracht wird.

Besonders vorteilhaft kann ein wandbeheizter Heißwandreaktor zur thermischen Nachbehandlung des Reaktionsgemisches eingesetzt werden, wobei der Heißwandreaktor so zu dimensionieren ist, dass ein gewählter Dotierstoff zersetzt und als Dotierkomponente in das Siliciumpulver eingebaut werden kann. Davon abhängig wird die Verweilzeit im Heißwandreaktor zwischen 0,1 s und 2 s betragen, vorzugsweise zwischen 0,2 s und 1 s.

Vorzugsweise wird diese Art der Dotierung bei nur geringen Dotiergraden angewandt. Die Maximaltemperatur im Heißwandreaktor wird vorzugsweise so gewählt, dass sie 1000°C nicht übersteigt.

Neben der thermischen Nachbehandlung des Reaktionsgemisches ist es ebenfalls möglich, ein erfindungsgemäßes

Siliciumpulver durch thermische Nachbehandlung des Reaktionsproduktes, welches nach dem Energieeintrag mittels elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich bei einem Druck von 10 bis 1100 mbar und nachfolgender

5 Abkühlung und Abtrennung von gasförmigen Stoffen vorliegt, zu erhalten.

Auch hierbei ist es möglich die thermische Nachbehandlung in Gegenwart wenigstens eines Dotierstoffes durchzuführen.

Figur 2A-C verdeutlichen die möglichen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es bedeutet: a = Silan, b = Inertgas, c = Dotierstoff, d = Wasserstoff. Weiterhin bedeutet: A = Mikrowellenreaktor, B = thermische Nachbehandlung, C = Trennung des Siliciumpulvers von gasförmigen Reaktionsprodukten. Der Dotierstoff c wird in

10 der Regel mit einem Inertgas eingebracht. Figur 2A zeigt eine Anordnung in der nur ein Mikrowellenreaktor eingesetzt wird, während die Figur 2B und 2C eine thermische Nachbehandlung einschließen.

Ein Ausschnitt der Figur 2A zeigt die Herstellung des Siliciumpulvers aus den beiden, für das erfindungsgemäße Verfahren essentiellen Bestandteilen, Silan und Inertgas. Daneben illustriert Figur 2B die thermische Nachbehandlung des Reaktionsgemisches aus der Mikrowelle mit nachfolgender Abtrennung des Siliciumpulvers.

Figur 2C illustriert die thermische Nachbehandlung des Siliciumpulvers, welches in einem vorangehenden Schritt von gasförmigen Reaktionsprodukten und Einsatzstoffen abgetrennt wurde. Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren wie in Figur 2A gezeigt, durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvers zur Herstellung von elektronischen Bauelementen, elektronischen Schaltungen und elektrisch aktiven Füllstoffen.

30

**Beispiele:**

**Analytik:** Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131. Der Dotiergrad wird mittels Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GDMS) bestimmt. Die  
5 Wasserstoffbeladung wird mittels  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmt.

**Apparativer Aufbau:** Zur Erzeugung des Plasmas wird ein Mikrowellengenerator (Fa. Muegge) eingesetzt. Die Mikrowellenstrahlung wird mittels eines Tuners (3-Stab  
10 Tuner) im Reaktionsraum fokussiert. Durch die Auslegung des Hohlwellenleiters, die Feinabstimmung mittels des Tuners und die genaue Positionierung der Düse, die als Elektrode fungiert, wird im Druckbereich von 10 mbar bis 1100 mbar und einer Mikrowellenleistung von 100 bis 6000 W ein  
15 stabiles Plasmas erzeugt.

Der Mikrowellenreaktor besteht aus einem Quarzglasrohr mit 30 mm Durchmesser (außen) und einer Länge von 120 mm, das in den Plasmaapplikator eingesetzt wird.

Dem Mikrowellenreaktor kann ein Heißwandreaktor  
20 nachgeschaltet sein. Hierzu wird ein längeres Quarzglasrohr mit einer Länge von 600 mm benutzt. Das aus dem Mikrowellenreaktor austretende Gemisch wird durch eine von außen beheizte Zone (Länge ca. 300 mm) erwärmt.

**Beispiel 1:**

25 Über eine Zweistoffdüse wird dem Mikrowellenreaktor ein  $\text{SiH}_4$ /Argon-Gemisch (Gemisch 1) aus 100 sccm (standard centimeter cube per minute; 1 sccm = 1  $\text{cm}^3$  Gas pro Minute bezogen auf  $0^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck) und 900 sccm Argon sowie ein Gemisch aus Argon und Wasserstoff (Gemisch 2), je  
30 10000 sccm, zugeführt. Mittels einer Mikrowelle wird eine Leistung von 500 W in das Gasgemisch eingebracht und dadurch ein Plasma erzeugt. Die aus dem Reaktor über eine Düse austretende Plasmafackel expandiert in einen Raum,

dessen Volumen mit ca. 20 l groß ist im Vergleich zum Reaktor. Der Druck in diesem Raum und im Reaktor ist auf 200 mbar geregelt. In einer nachgeschalteten Filtereinheit wird das pulverförmige Produkt von gasförmigen Stoffen abgetrennt.

Das erhaltene Pulver weist eine BET-Oberfläche von  $130\text{m}^2/\text{g}$  auf. Figur 3 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des Siliciumpulvers.

Die Beispiele 2 bis 7 werden analog Beispiel 1, jedoch mit geänderten Parametern durchgeführt. Diese sind Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 5 beschreibt die Herstellung eines Bor-dotierten Siliciumpulvers. Dazu wird dem Gemisch 1 zusätzlich ein Diboran/Argongemisch (0,615%  $\text{B}_2\text{H}_6$  in Argon) zugemischt. Der mittels GDMS ermittelte Dotiergrad entspricht dabei der zugeführten Menge an Diboran.

Beispiel 6 beschreibt die Herstellung eines Phosphor-dotierten Siliciumpulvers. Dazu wird dem Gemisch 1 zusätzlich ein Tri-tert-butylphosphan/Argongemisch (0,02 %  $(\text{tBu})_3\text{P}$  in Argon) zugemischt. Der mittels GDMS ermittelte Dotiergrad entspricht dabei der zugeführten Menge an Tri-tert-butylphosphan.

Beispiel 7 zeigt die Herstellung eines Siliciumpulvers mittels einer Kombination aus Mikrowellenreaktor und Heißwandreaktor. Im Unterschied zu Beispiel 4, das nur mittels Mikrowellenreaktor hergestellt wurde, verringert sich die BET-Oberfläche des Siliciumpulvers geringfügig. Außerdem verringert sich die Intensität der IR-Signale bei  $2400\text{ cm}^{-1}$  und  $2250\text{ cm}^{-1}$  gegenüber Beispiel 4 deutlich, während die Intensität des Signals bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  zunimmt.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Siliciumpulvers sind: Es ist nanoskalig, kristallin und hochoberflächlich und kann dotiert sein. Nach XRD und TEM-Aufnahmen ist es frei von

amorphen Bestandteilen, die BET-Oberfläche kann Werte bis 700 m<sup>2</sup>/g annehmen.

**Tabelle 1: Verfahrensparameter und physikalisch-chemische Werte der Siliciumpulver**

Beispiel		1	2	3	4	5	6	7
<b>Gemisch 1</b>								
SiH <sub>4</sub>	sccm	100	8	50	10	100	100	10
Argon	sccm	900	72	1950	90	1890	1600	90
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	sccm	-	-	-	-	10	-	-
(tBu) <sub>3</sub> P	sccm	-	-	-	-	-	300	-
<b>Gemisch 2</b>								
Wasserstoff	sccm	10000	100	2000	7500	10000	10000	7500
Argon	sccm	10000	8000	8000	200	10000	10000	200
Energie Mikrowelle	W	500	300	1500	540	1000	1000	540
Druck	mbar	200	30	20	1040	200	200	1040
Temperatur Heißwandreaktor	°C	-	-	-	-	-	-	900
BET Si-Pulver	m <sup>2</sup> /g	130	567	650	63	132	129	56
H-Beladung	mol%	1,5	n.b.	2,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Dotiergrad	ppm	-	-	-	-	1200	620	-

**Patentansprüche:**

1. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver, dadurch gekennzeichnet, dass es eine BET-Oberfläche von mehr als  
5 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.
2. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche zwischen 100 und 700 m<sup>2</sup>/g liegt.
3. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Wasserstoffbeladung von bis zu 10 Mol-%.
4. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es mit  
15 Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Europium, Erbium, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Thulium, Lutetium, Lithium, Germanium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber,  
20 Gold, Zink dotiert ist.
5. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Dotierkomponenten Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Europium, Erbium,  
25 Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Lutetium bis zu 1 Gew.-% ist.
6. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der  
30 Dotierkomponente Lithium bis zu 53 Gew.-% ist.



7. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Dotierkomponente Germanium bis zu 40 Gew.-% ist.

5 8. Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Dotierkomponenten Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold und Zink bis zu 5 Gew.-% ist.

10 9. Verfahren zur Herstellung des Siliciumpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man kontinuierlich

- wenigstens ein dampf- oder gasförmiges Silan und gegebenenfalls wenigstens einen dampf- oder gasförmigen Dotierstoff,

15 - und ein Inertgas

- in einen Reaktor überführt und dort mischt,

- wobei der Anteil des Silans zwischen 0,1 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Silan, Dotierstoff und Inertgas, beträgt,

20 - und durch Energieeintrag mittels elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich bei einem Druck von 10 bis 1100 mbar ein Plasma erzeugt,

- das Reaktionsgemisch abkühlen lässt und das Reaktionsprodukt in Form eines Pulvers von gasförmigen Stoffen abtrennt.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Silan, gegebenenfalls unter Einschluss der Dotierkomponente, im Gasstrom zwischen 1 und 10 Gew.-% liegt.

30 11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan ausgewählt wird aus der

Gruppe der Verbindungen  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{ClSiH}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  und/oder  $\text{SiCl}_4$ .

- 5 12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan ausgewählt wird aus der Gruppe der Verbindungen  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{HN}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_3)$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})\text{NHNH}(\text{SiH}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$  einzusetzen.
- 10 13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff ausgewählt wird aus der Gruppe der wasserstoffenthaltenden Verbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Europium, Erbium, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, 15 Lithium, Germanium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold, Zink.
- 20 14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff Lithium-Metall oder Lithiumamid ( $\text{LiNH}_2$ ) ist.
- 25 15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Inertgase Stickstoff, Helium, Neon, Argon eingesetzt werden.
- 30 16. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Wasserstoff in den Reaktor eingebracht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Wasserstoff in einem Bereich von 1 bis 96 Vol.-% liegt.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch thermisch nachbehandelt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Nachbehandlung in Gegenwart

mindestens eines Dotierstoffes durchgeführt wird, wobei der Dotierstoff zusammen mit einem Inertgas und/oder Wasserstoff eingebracht wird.

5 20. Verfahren nach den Ansprüchen 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Nachbehandlung des Reaktionsgemisches mittels eines wandbeheizten Heißwandreaktors durchgeführt wird.

10 21. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt, nach dem Abkühlen nochmals thermisch nachbehandelt wird.

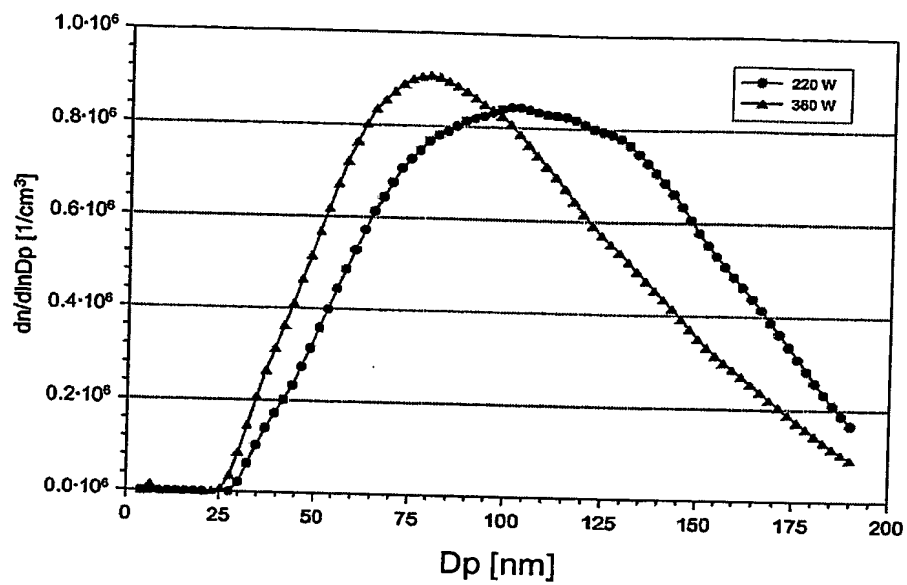
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Nachbehandlung in Gegenwart wenigstens eines Dotierstoffes erfolgt.

15 23. Verwendung des Siliciumpulvers gemäß der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von elektronischen Bauelementen, elektronischen Schaltungen und elektrisch aktiven Füllstoffen.

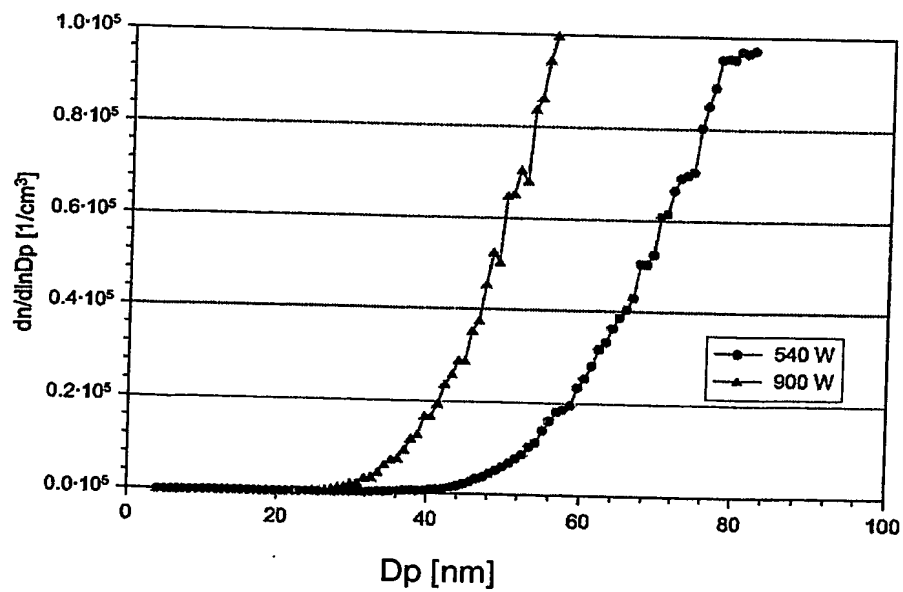
## Nanoskaliges, kristallines Siliciumpulver

### Zusammenfassung

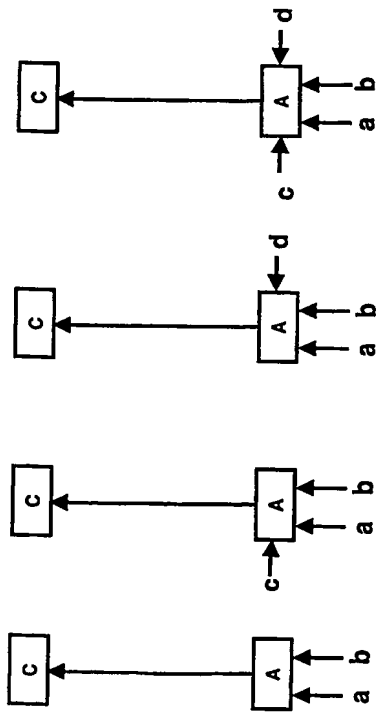
- 5 Aggregiertes, kristallines Siliciumpulver mit einer BET-Oberfläche von mehr als  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es wird hergestellt, indem man kontinuierlich wenigstens ein dampf- oder gasförmiges Silan und gegebenenfalls wenigstens einen dampf- oder gasförmigen Dotierstoff und ein Inertgas in einen Reaktor überführt und dort mischt, wobei der Anteil des Silans zwischen 0,1 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Silan, Dotierstoff und Inertgas, beträgt, das Gemisch durch Energieeintrag zur Reaktion bringt, wobei der Energieeintrag mittels elektromagnetischer Strahlung im
- 15 Mikrowellenbereich bei einem Druck von 10 bis 1100 mbar ein Plasma erzeugt wird, das Reaktionsgemisch abkühlen lässt und das Reaktionsprodukt in Form eines Pulvers von gasförmigen Stoffen abtrennt. Es kann zur Herstellung von elektronischen Bauelementen verwendet werden.



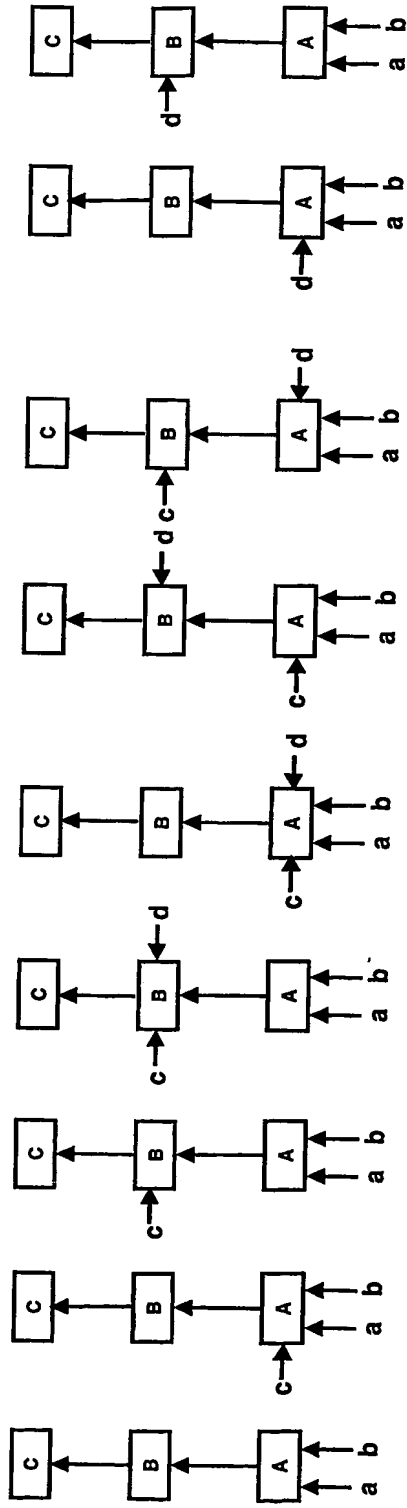
Figur 1A



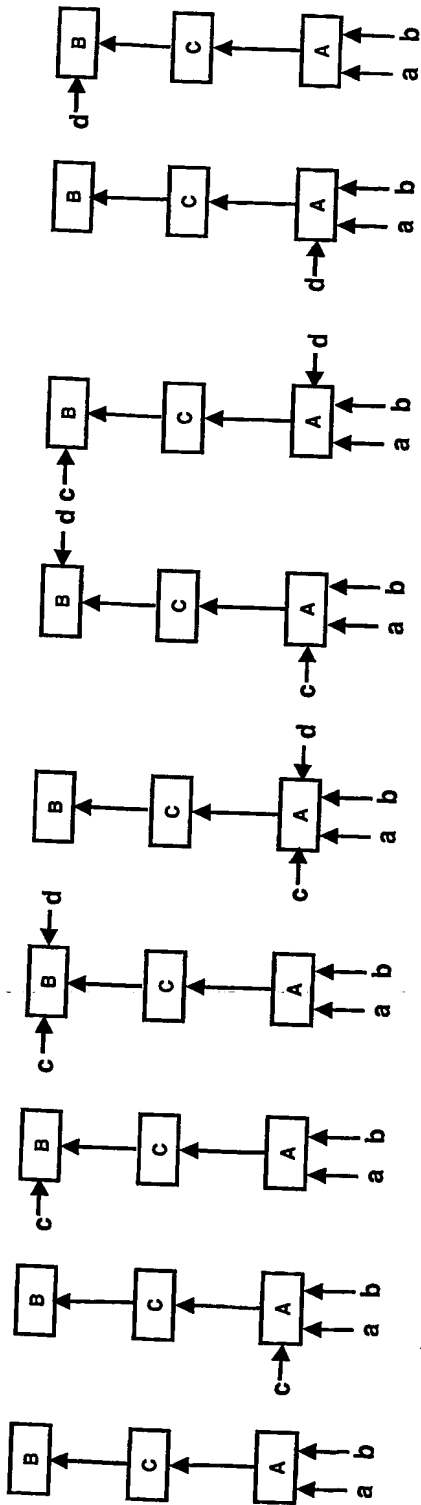
Figur 1B



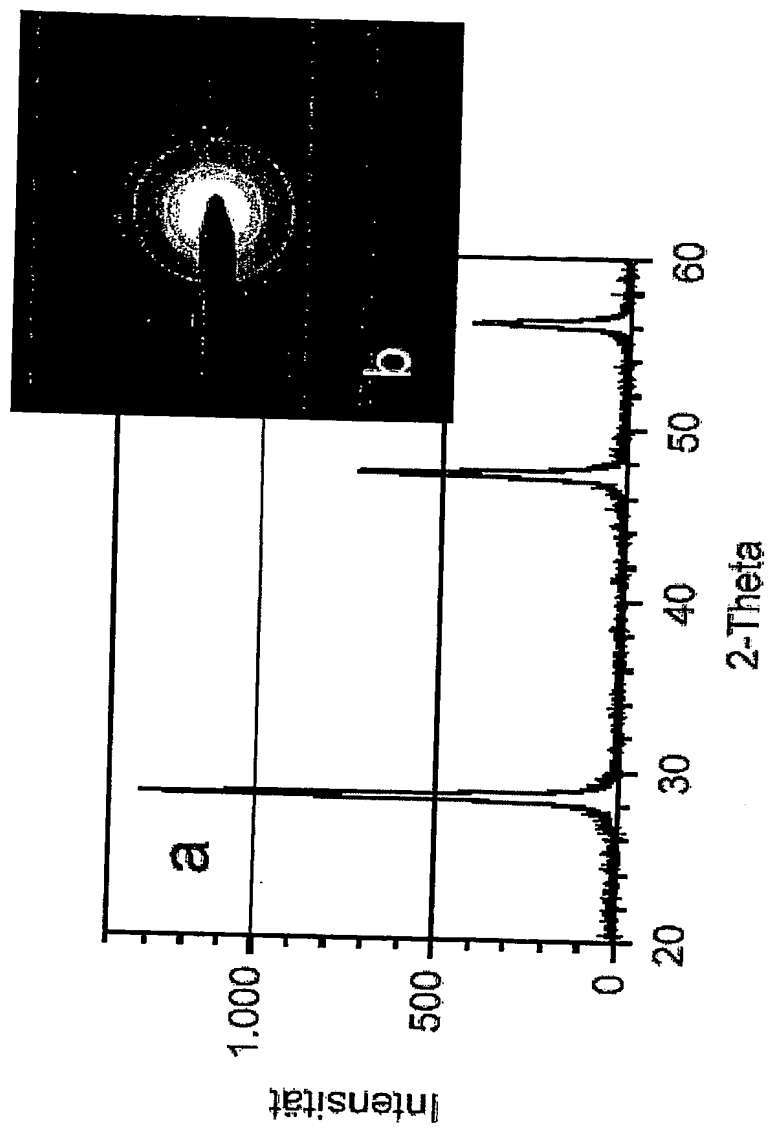
Figur 2A



Figur 2B



Figur 2C



Figur 3: Röntgenbeugungsdiagramm und Elektronenbeugungsbild des Siliciumpulvers  
5 aus Beispiel 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**